2. 電子顕微鏡による石綿測定法の標準化及び分析精度管理手法の検討

分担研究者 国立環境研究所 貴田晶子、山本貴士、野馬幸生

A. 研究目的

石綿含有廃棄物の処理・再資源化の過程における石綿の適正な管理を進める上で、石綿含有廃棄物の 無害化の確認や石綿繊維の飛散実態の把握等、石綿分析の役割は極めて大きい。我々は先行研究におい て、石綿含有廃棄物の無害化の確認試験法として、水分散による観察試料の作製と透過型電子顕微鏡法 (TEM 法)による石綿繊維の同定・計数を組み合わせた方法を開発・評価してきた¹⁻³⁾。しかし、無害化処 理システム全体の安全性の担保のためには、無害化処理物を対象とした石綿測定法だけでなく、全ての 処理過程(破砕等)や媒体(排ガス、排水等)に対応した測定法の整備が必要である。 特に建設系廃棄物の処 理・再資源化においては、受入物中にガラス繊維や繊維状石膏等の無機繊維が存在することから、通常 用いられる位相差顕微鏡(PCM)等の光学顕微鏡による測定では繊維の同定が困難である。従って、エネ ルギー分散 X 線分析(EDS)等の方法によって繊維同定の確度が高いことが期待される電子顕微鏡による 測定が望ましい。一方で、電子顕微鏡による石綿測定の短所として、分析に要するコストや時間の他、 光学顕微鏡に比べて観察視野が狭いために見かけの検出下限が高くなる点や、観察試料上の繊維分布の 不均一性の影響を受けやすいといった点が挙げられる³⁾。従って、信頼性のあるデータ取得のためには、 電子顕微鏡による石綿分析においても分析精度管理態勢の確立が急務である。分析精度管理手法として は、事業所内での標準作業手順書(SOP)の作成や分析従事者の教育といった取組(内部精度管理)や、精度 管理プログラムへの参加(外部精度管理)等がある。このうち、外部精度管理に関しては、例えば諸外国 では PCM による気中繊維の分析の精度管理プログラムが実施されている⁴⁻⁵⁾。国内においては同様の精 度管理プログラムは地方自治体での取組⁶や、我々の先行研究³⁾や本研究(本報告書第3章)における取組 がある。電子顕微鏡による石綿分析については、このような精度管理プログラムは国内外ともに実施さ れていない。

本課題では、主に廃棄物破砕施設排ガスを対象として走査型電子顕微鏡法(SEM 法)を用いた石綿繊維 濃度測定法の新規開発を行うとともに、電子顕微鏡による石綿分析における精度管理手法の検討として SEM 法及び TEM 法のクロスチェックを実施し、精度管理上の問題点の抽出を行うことを目的とする。

B. 研究方法

B-1 SEM 法による石綿繊維濃度測定法の新規開発

SEM 法は TEM 法と比較して、①装置が安価であり普及の度合いが高い、②観察試料の作製が容易、 ③繊維の観察が容易なことから、解体現場モニタリングや廃棄物処理関連試料の分析等、無機繊維が大 量に発生し、通常の PCM 法による測定では石綿繊維の同定が困難な局面での活用が期待される。その 一方、石綿の定量分析を行う場合には観察面積(視野)の規格化が必須であるが、SEM 測定では観察面積 を規格化するのが困難である。JIS 法^つや環境省のアスベストモニタリングマニュアル⁸⁾では、CRT 画面 や基準格子等の標準試料を用いた方形枠を1視野として計数するように規定されているが、PCM 測定に おけるアイピースグレーティクルや TEM 測定における TEM メッシュを用いる方法がある。TEM メッ シュを用いた検討を行った結果、メッシュの各格子の枠付近に存在する繊維の確認が難しいという難点 があり、SEM に特化した新たな基準面積をもつグリッドを作成する必要があることがわかった。

そこで今回、SEM 測定での観察面積を規格化することを目的として新規に SEM グリッドを作成し、

評価した。

(1) 試料及び器具

試料として、建設系廃棄物資源化施設の破砕排ガスをバグフィルターを用いて処理した際に発生する ダスト(以下、「集じんダスト」と記述)を用いた。

SEM グリッドとして、株式会社シンテック(横浜市)に依頼し、炭化タングステン板(10mm 角×2mm 厚)に精密加工により100µm間隔に50µm幅の溝を刻んだもので、20×20の格子があるものを製作した。 TEM メッシュは凹型であるのに対し、新規開発したメッシュは凸型である。凹型の網目を持つTEM メッシュでは、格子の枠付近に存在する繊維のSEM/EDS 測定において、繊維の蛍光 X 線が測定できない

(TEM メッシュの 10 µ m の厚みにより検出器に蛍光 X 線が入射できなくなる)ため、このように凸型のグリッドとした。

図 2-1(a)に SEM 用グリッドの全体像を、図 2-1(b)にその左上端部の写真を、図 2-1(c)に右下端部の写真 を示す。20×20 の格子に番号を付けるのは難しく、図 2-1(b)に示すように、5 格子ごとに打点し、x-y に 1~20 の座標をもつ格子としている。また、同じグリッドを異なる機関で測定するため、SEM 用グリッ ドの右下を一部カットし、格子の座標を間違えないように作製した。



図 2-1(a) 新規開発した SEM 用グリッドの全体







図 2-1(c) SEM グリッドの右下端部

SEM/EDS 装置は日本電子 JSM-5900LV/Oxford Instruments Inca Energy を使用した。加速電圧は 10kV、観察倍率は 3000~10000 倍とした。

(2) SEM 観察試料の作製

集じんダストの適量を電気炉(450℃、1時間)で低温灰化した。灰化後の試料約1gをビーカーに秤り 取り、6%ギ酸50mlを加えて1分間超音波処理した。酸処理後の試料をメンブランフィルター(孔径 0.45µm、47mmφ)で吸引ろ過し、無じん水で洗浄して酸を除いた。フィルターをコニカルビーカーに移 し、無じん水50mlを加え、1分間超音波を照射してフィルター上の残渣を完全に無じん水中に懸濁させ た。これを無じん水で100mlに定容し、一部を分取して無じん水中に懸濁し、ポリカーボネート製フィ ルター(孔径 0.2µm、47mmφ)で吸引ろ過した。フィルターを風乾後、カーボン蒸着を施した。カーボン 蒸着後のフィルターの小片を切り出し、SEM グリッドの上に載せた。スライドガラスを数枚重ねたもの をレンズペーパーで包んだ台をシャーレ内に置き、その上に SEM グリッドを載せ、シャーレにクロロ ホルムを入れてふたをし、クロロホルム蒸気でフィルターを溶解した。SEM グリッドを更にカーボン蒸 着して SEM 観察試料とした。

(3) SEM による測定

SEM 測定では、SEM グリッドの任意の目開き(一辺 100µm の正方形の凸面)に存在する繊維を計数した。計数する繊維の基準は長さ 1µm 以上、幅 0.05µm 以上、アスペクト比(長さと幅の比)3 以上とした。 繊維状物質の同定はエネルギー分散 X 線分析(EDS)により、化学組成を元に行った。

B-2 電子顕微鏡による石綿分析精度管理手法の検討

電子顕微鏡による石綿分析精度管理手法の検討として、クロスチェックを実施した。TEM 法では 4 機関(国環研含む)、SEM 法では 3 機関(同)が参加した。最初に会合を持ち、観察試料の作製方法、石綿 繊維の観察・同定の基準、結果報告様式等について取り決めた。各参加機関の使用する電子顕微鏡/EDS 装置の型式を表 2-1 に示す。

機関	種別	電子顕微鏡/EDS 装置の型式
Α	TEM	日本電子 JEM-2010/日本電子 JED-2300T
В	TEM	日本電子 JEM-2010/日本電子 JED-2300T
С	TEM	日立ハイテクノロジーズ H-7650/堀場製作所 EMAX
		ENERGY
D	TEM	日本電子 JEM-2010/日本電子 JED-2300T
Е	SEM	日本電子 JSM-5900LV/Oxford Instruments Inca Energy
F	SEM	日本電子 JSM-6390LA (SEM に内蔵)
G	SEM	日本電子 JSM-7100F/Oxford Instruments Inca Energy
		(FE-SEM)

表 2-1 参加機関の使用電子顕微鏡一覧

観察試料の作製

観察試料として、①石綿標準観察試料、②集じんダスト観察試料、③集じんダスト懸濁液試料を作製 した。試料の作製方法について、以下及び図 2-2 に示す。

(ア) TEM 用試料

①石綿標準観察試料は以下の通り作製した。クリソタイル標準(日本作業環境測定協会 JAWE131)を精 秤して無じん水中に懸濁した。この一部を分取し、0.01M 塩酸中に分散したものを、ポリカーボネート 製フィルター(孔径 0.2µm、47mm φ)で吸引ろ過した。フィルターを風乾後、カーボン蒸着を施した。カー ボン蒸着後のフィルターの小片を切り出し、ニッケル製 TEM メッシュ(200 メッシュ)の上に載せた。ス ライドガラスを数枚重ねたものをレンズペーパーで包んだ台をシャーレ内に置き、その上に TEM メッ シュを載せ、シャーレにクロロホルムを入れてふたをし、クロロホルム蒸気でフィルターを溶解して観 察試料とした。フィルター当たりの試料負荷量は 0.8µg となる。

③集じんダスト懸濁液試料は以下の通り作製した。建設系廃棄物資源化施設の集じんダストの適量を 電気炉(450℃、1時間)で低温灰化した。灰化後の試料約 1g をビーカーに秤り取り、6% ギ酸 50ml を加え て 1 分間超音波処理した。酸処理後の試料をメンブランフィルター(孔径 0.45µm、47mm φ)で吸引ろ過 し、無じん水で洗浄して酸を除いた。フィルターをコニカルビーカーに移し、無じん水 50ml を加え、1 分間超音波を照射してフィルター上の残渣を完全に無じん水中に懸濁させた。これを無じん水で 120ml に定容した。この 5ml を分取し、アモサイト標準(UICC)の懸濁液を加え、無じん水を加えて 50ml に定 容して配布試料とした。懸濁液試料中の集じんダスト濃度は 0.83mg/ml、アモサイト濃度は 0.043µg/ml となる。

②集じんダスト観察試料は以下の通り作製した。試料③を 2ml 分取して 100ml の無じん水に加え、ポ リカーボネート製フィルター(孔径 0.2µm、47mm φ)で吸引ろ過した。フィルターを風乾後、カーボン蒸 着を施した。カーボン蒸着後のフィルターの小片を切り出し、ニッケル製 TEM メッシュ(200 メッシュ) の上に載せた。クロロホルム蒸気でフィルターを溶解して観察試料とした。フィルター当たりの試料負 荷量は、集じんダストが 1.7mg、アモサイトが 0.085µg となる。

試料①と②は TEM メッシュを参加機関に順次回覧し TEM 測定を行った。試料③は懸濁液を参加機関 に配布し、参加機関において試料②と同様の方法で観察試料を作製し、TEM 測定を行った。

(イ) SEM 用試料

①石綿標準観察試料は以下の通り作製した。アモサイト標準(UICC)を精秤して無じん水中に懸濁した。 この一部を分取し、無じん水中に分散したものを、ポリカーボネート製フィルター(孔径 0.2µm、47mm φ)で吸引ろ過した。フィルターを風乾後、カーボン蒸着を施した。カーボン蒸着後のフィルターの小片 を切り出し、SEM グリッド(B-1(1)参照)の上に載せた。クロロホルム蒸気でフィルターを溶解し、さら にカーボン蒸着を施したものを観察試料とした。フィルター当たりの試料負荷量は 3.6µg となる。

③集じんダスト懸濁液試料は TEM 用試料と同じものである。懸濁液試料中の集じんダスト濃度は 0.83mg/ml、アモサイト濃度は 0.043µg/ml となる。

②集じんダスト観察試料は以下の通り作製した。試料③を 2ml 分取して約 100ml の無じん水に加え、 ポリカーボネート製フィルター(孔径 0.2µm、47mm φ)で吸引ろ過した。フィルターを風乾後、カーボン 蒸着を施した。カーボン蒸着後のフィルターの小片を切り出し、SEM グリッドの上に載せた。クロロホ ルム蒸気でフィルターを溶解し、さらにカーボン蒸着を施したものを観察試料とした。フィルター当た りの試料負荷量は、集じんダストが 1.7mg、アモサイトが 0.085µg となる。

試料①と②は SEM グリッドを参加機関に順次回覧し SEM 測定を行った。試料③は懸濁液を参加機関 に配布し、参加機関において②と同様に観察試料を作製し、SEM 測定を行った。

4



図 2-2 電子顕微鏡による石綿分析クロスチェックにおける試料作製方法及び測定方法

(2) 電子顕微鏡による測定

(ア) TEM による測定

TEM による測定において、①石綿標準観察試料、②集じんダスト観察試料については国環研が指定した目開き(各4目開き)、また③集じんダスト懸濁液試料については各機関で任意に選択した目開きを TEM で観察し(倍率10000倍以上)、繊維を計数した。繊維の計数基準は、長さ0.5µm以上、幅0.05µm 以上、アスペクト比3以上とした。形態観察(管状構造の有無等)、電子線回折(ED)分析、EDS分析の結 果から繊維状物質の同定を行い、所定の記入様式に記入、報告した。

(イ) SEM による測定

SEM による測定において、①石綿標準観察試料、②集じんダスト観察試料については国環研が指定した目開き(①は5目開き、②は10目開き)、また③集じんダスト懸濁液試料については各機関で任意に選択した目開きをSEM で観察し(倍率3000~10000倍)、繊維を計数した。繊維状物質の計数基準は、長さ0.5µm 以上(機関Gは1µm)、幅0.05µm 以上、アスペクト比3以上とした。形態観察、EDS分析の結果から繊維状物質の同定を行い、所定の記入様式に記入、報告した。

(ウ) 繊維数濃度、重量濃度の計算

分析感度及び繊維数濃度は以下の計算式⁹に従って計算、報告した。

 $S = A_f \div (k \times A_g \times w)$

ここに、S:分析感度(f/g)

A_f:フィルターの有効ろ過面積(mm²)

k:分析したグリッド目開き数

 A_g : グリッドの目開きの面積(mm²)

w:フィルター当たりの試料負荷量(g)

- $C = n \times S$
- ここに、

C: 繊維数濃度(f/g)

S:分析感度(f/g)

n:全ての分析グリッドで検出された繊維数の合計

重量濃度は次の通りに計算、報告した。

角閃石系石綿繊維は角柱とみなして繊維体積を求める。またクリソタイル繊維は円柱とみなして繊維体積を求める。これに各石綿の密度(クリソタイル 2.55、クロシドライト 3.37、アモサイト 3.43、アンソフィライト 3.00、トレモライト 3.00、アクチノライト 3.10、その他角閃石系石綿 3.20g/cm³)を乗じて個々の石綿繊維の重量を求める。その総和に上記の分析感度 S を乗じて重量濃度を求める。

C. 結果及び考察

C-1 SEM 法による石綿繊維濃度測定法の新規開発

SEM 測定における観察面積の規格化のために、当初 TEM 測定において使用されている TEM メッシュ を用いることを考えた。しかし、SEM 測定で EDS 分析を行う場合、EDS 検出器が試料に対して斜めに 設置されていることから、TEM メッシュの枠付近にある繊維の特性 X 線は枠に遮られて検出器に到達 せず EDS 分析が行えないため、TEM メッシュを使用できないことが分かった。従って今回、SEM 測定 に使用できる SEM グリッドを新たに製作した(図 2-1)。この SEM グリッドでは試料面は一辺 100μm の 正方形の凸面となるため、EDS 分析に支障はない。また、このグリッドの右下端は斜めに角を切り落と しており、縦横 1、5、10、15、20 番目の列を示す刻印を施していることから、座標を指定することで、 同一の目開き(凸面)の観察が可能となる。

この SEM グリッドを使用して観察試料を作製する方法として、試料をろ過したメンブランフィルター を SEM グリッド(銅タングステン製)に載せた後にフィルターを灰化し、SEM で観察する方法を検討し た。しかし、灰化の際にグリッド表面が酸化して繊維観察に支障が出ることが分かった。そこで、メン ブランフィルターをポリカーボネート製フィルターに変更し、カーボン蒸着後にクロロホルム蒸気で フィルター素材を溶解する方法を検討した。SEM グリッドも炭化タングステン製とした。その結果、SEM 用グリッドの凸面に繊維が観察でき(図 2-3)、EDS 分析も支障なく行うことができた。

また、SEM では二次電子像と反射電子像の観察を行うことができる。二次電子像(図 2-4 左)と反射電 子像(図 2-4 右)を比較した場合、反射電子像では石綿繊維は背景のカーボン膜よりも明るく浮き上がっ て見え計数を行いやすい半面、輪郭は不明瞭であり繊維サイズの計測においては誤差要因となり得る。 従って、反射電子像で繊維の計数を行いつつ、繊維サイズの計測は二次電子像で行うこととした。

以上の検討により、観察面積を規格化した SEM 測定が可能となった。今後廃棄物処理関連試料の定

量分析や精度管理のためのクロスチェック等に活用できるものと考えられる。



図 2-3 SEM 用グリッドの目開き(凸面)の SEM 画像(900 倍)



図 2-4 アモサイト繊維の SEM 画像(4500 倍) 左は二次電子像、右は反射電子像。

C-2 電子顕微鏡による石綿分析精度管理手法の検討

(1) TEM 法によるクロスチェック結果

①石綿標準観察試料の結果について、表 2-2 に示す。試料の回覧中に目開き 1、4 のカーボン膜が破損 したため、回覧順が最後の機関 A ではこれらの目開きの計数を行っていない。従って、機関 A に関し ては繊維数濃度、重量濃度の評価は行わない。また、機関 D はデータ整理が未了で繊維数のみの報告で あるため、重量濃度の評価は行わない。機関 B~D の石綿繊維計数値は 513~1113f であり、相対標準偏 差(RSD)は 47.8%であった。図 2-5 に目開き毎の機関間の計数値のばらつきを示すが、機関 C の計数値 は他機関の計数値よりも高く、他機関の計数値のばらつきは小さいことが分かる。電子顕微鏡の分析に おいては試料上の繊維分布の均一性が重要であるが、機関毎の目開き間の計数値のばらつきは RSD で 30%程度であり、繊維の分布は比較的均一であった。石綿繊維数濃度は 3.1~6.5×10¹³f/g であった。本 試料は石綿標準から作製したことから、フィルター上の繊維は全て石綿繊維である。よって、石綿重量 濃度は 1g/g となることが期待されたが、石綿重量濃度は 0.62~3.5g/g となった。

機関				計数結果	長			繊維数濃	重量濃度
		目月	見き		合計	平均	RSD (%)	度(f/g)	(g/g)
	1	2	3	4					
Α	-	135	110	_	—	123	—	—	_
В	79	152	127	168	526	132	29.5	3.1×10^{13}	3.5
С	152	357	303	301	1113	278	31.7	6.5×10^{13}	0.62
<i>C</i> '	129	307	251	259	946	237	32.1	5.5×10 ¹³	0.60
D	77	157	132	147	513	128	27.8	3.0×10^{13}	
平均	103	200	168	205	717	165	—	4.2×10^{13}	2.1
RSD (%)	41.6	52.3	53.9	40.7	47.8	45.7	—	47.8	_

表 2-2 ①石綿標準観察試料の TEM 法による分析結果

※明記していない単位はf。



図 2-5 ①石綿標準観察試料の目開き毎の石綿繊維計数値

表 2-3 ①石綿観察標準試料中石綿繊維の平均サイズ

機関	平均繊維幅 (μm)	平均繊維長 (µm)	平均アスペクト比
А	0.074	2.28	35.3
В	0.087	2.44	30.9
С	0.053	1.52	29.6
C'	0.053	1.73	33.7
D	—	—	—

本試料は同一の目開きを同一の計数基準に従って繊維を計数するため、目開き毎の計数値やその合計 は全機関で一致することが期待されたが、上述の通り計数値は一致しなかった。他機関の計数値よりも 高かった機関 C の結果を精査したところ、計測対象でない長さ 0.5µm 未満の短い繊維も計数していたこ とが分かった。計数対象外の繊維を除外すると、4 目開きの計数値は 946f、目開き値計数値の平均は 237f となった(表 2-2 の C'の行)。石綿繊維サイズについて表 2-3 に示すが、機関 C は平均繊維幅、平均繊維 長ともに他機関よりも小さかった。このことから、機関 C で計数値が他機関より多かったことの理由と して、他機関では一つの繊維束として報告したものを、複数の単繊維(あるいはより小さい繊維束)とし て報告した可能性が考えられる。また、重量濃度に関しても平均繊維サイズが小さい機関 C で小さい値 となった。このことから、分析結果の誤差要因として計数基準外の繊維の計数の有無が示唆された。 ②集じんダスト観察試料の結果について、表 2-4 に示す。試料の回覧が間に合わなかったため、機関 A では測定を行っていない。また、機関 D はデータ整理が未了で繊維数のみの報告であるため、重量濃 度の評価は行わない。機関 B ~ D の石綿繊維(クリソタイル及びアモサイト)の計数値は228~366fであり、 RSD は 23.2%であった。図 2-6 に目開き毎の機関間の計数値のばらつきを示す。機関 D の計数値は他機 関よりも低めであったが、機関 B と C の計数値はよく一致した。機関毎の目開き間の計数値のばらつき は RSD で 8.7~24.7%であり、繊維の分布の均一性は良かった。石綿繊維数濃度は 6300~10000Mf/g、石 綿重量濃度は 400~740µg/g であった。総繊維の計数結果を表 2-4(b)に示すが、機関 B ~ D の計数値は 359 ~436f であり、RSD は 9.93%とばらつきは小さかった。目開き毎の機関間の計数値のばらつきは RSD で 10.4~33.4%であった。また、機関毎の目開き間の計数値のばらつきは RSD で 6.75~37.1%であった。 総繊維数濃度は 9900~12000Mf/g であった。

本試料は同一の目開きを同一の計数基準に従って繊維を計数するため、目開き毎の計数値やその合計 は全ての機関で一致することが期待されたが、上述の通り石綿繊維の計数値は一致しなかった。一方で 総繊維数の計数値はよく一致している。機関Dの石綿繊維の計数値は他機関よりも少なかったが、総繊 維数の計数値は他機関と差がなかった。このことから、分析誤差要因として、分析機関において石綿繊 維をどこまで厳格に判定するかといった基準が示唆された。

表 2-4 ②集じんダスト観察試料の TEM 法による分析結果

(a)石綿繊維

機関				計数結果	長			繊維数濃	重量濃度
		目月	見き		合計	平均	RSD (%)	度(Mf/g)	$(\mu g/g)$
	1	2	3	4					
В	80	72	67	107	326	81.5	21.9	9000	740
С	93	95	80	98	366	91.5	8.67	10000	400
<i>C</i> '	92	95	76	96	359	89.8	10.4	9900	400
D	77	50	56	45	228	57.0	24.7	6300	—
平均	83.3	72.3	67.7	83.3	307	76.7	—	8500	570
RSD (%)	10.2	31.1	17.8	40.2	23.2	23.2	—	23.2	_

※明記していない単位は f。

(b)総繊維

機関				計数結果	見 しょうしょう わらう しょうしょう しょうしょ しょうしょう しょうしょう しょうしょう しょうしょう しょうしょう しょうしょ しょうしょう しょうしょ しょうしょう しょう			繊維数濃
		目目	見き		合計	平均	RSD (%)	度(Mf/g)
	1	2	3	4				
В	89	85	77	108	359	89.8	14.7	9900
С	110	107	94	106	417	104	6.75	11000
<i>C</i> '	106	105	89	103	403	101	7.87	11000
D	168	100	91	77	436	109	37.1	12000
平均	122	97.3	87.3	97	404	101	_	11000
RSD (%)	33.4	11.5	10.4	17.9	9.93	9.93	_	9.93

※明記していない単位は f。



図 2-6 ②集じんダスト観察試料の目開き毎の石綿繊維計数値

③集じんダスト懸濁液試料の結果について表 2-5 に示す。本試料は各機関で観察試料を作製することになっており、懸濁液の分取量や使用するフィルター、ろ過器、TEM メッシュ等が機関毎に異なるため、 機関間で計数値自体を比較することには意味がない。従って、石綿繊維数濃度、石綿重量濃度、総繊維 数濃度のみを比較した。また、機関 D はデータ整理が未了で繊維数のみ報告であるため、石綿重量濃度 の比較からは除いた。機関 A~D の石綿繊維数濃度は 3700~7600Mf/g、石綿重量濃度は 100~360µg/g、 総繊維数濃度は 6200~10000Mf/g であった。石綿繊維数濃度、石綿重量濃度は 100~360µg/g、 総繊維数濃度は 6200~10000Mf/g であった。石綿繊維数濃度、石綿重量濃度、総繊維数濃度の RSD は それぞれ 34.7%、54.1%、22.8%であり、試料②の RSD と大きな違いはなかった。今回、試料②、③を クロスチェック試料としたのは、試料作製段階の誤差と電子顕微鏡による測定段階の誤差を比較するこ とにあったが、試料作製段階を含む試料③で特にばらつきが大きくなっているとは認められなかった。 機関毎の目開き間の石綿繊維計数値の RSD は 12.2~38.8%であり、繊維の分布の均一性は良かった。ま た、試料②と③の石綿繊維数濃度を比較すると、分析誤差の大きさから有意であると言えないものの、 機関 B は 9000Mf/g が 5900Mf/g、機関 C は 10000Mf/g が 7600Mf/g、機関 D は 6300Mf/g が 3700Mf/g と それぞれ低くなる傾向にあった。

TEM 分析の精度に関して、USEPA の Method 100 に石綿標準を添加した水試料を2機関で分析した結 果が掲載されており¹⁰⁾、繊維数濃度の RSD はクリソタイル試料で17%、クロシドライト試料で16%で あった。また重量濃度の RSD はクリソタイル試料で16%、クロシドライト試料で37%であった。また、 先行研究においてクリソタイルを添加したスラグ溶出物試料を用いてクロスチェックを行ったが、繊維 数濃度の RSD は65%、重量濃度の RSD は 67%であった³⁾。今回の試料である集じんダストは、これら の試料に比べて観察の妨害となる粒子状物質が多く測定が困難であると考えられたが、スラグ溶出物試 料の分析結果よりも RSD は小さく、良好な結果であった。

10

表 2-5 ③集じんダスト懸濁液試料の TEM 法による測定結果

	(a)	石綿繊維	隹
--	-----	------	---

機関				計数結果	艮			繊維数濃	重量濃度
		目厚	見き		合計	平均	RSD (%)	度(Mf/g)	$(\mu g/g)$
	1	2	3	4					
Α	22	50	36	59	167	41.8	38.8	3900	360
В	100	81	95	109	385	96.3	12.2	5900	260
С	25	47	29	_	101	33.7	34.8	7600	100
С'	25	43	25	_	<i>93</i>	31	33.5	7000	99
D	35	44	29	27	135	33.8	22.6	3700	
平均		_	_	_	_	_	_	5300	240
RSD (%)	_	_	_	_	_	_	_	34.7	54.1

※明記していない単位は f。

(b)総繊維

機関				計数結果	果			繊維数濃
		目目	よう ゆうしょう ほうしょう ゆうしょう ほうしょう しょうしょう しょう		合計	平均	RSD (%)	度(Mf/g)
	1	2	3	4				
Α	68	83	64	102	317	79.3	21.7	7400
В	106	84	99	113	402	101	12.3	6200
С	34	66	38	_	138	46	37.9	10000
С'	33	61	31	_	125	41.7	40.3	9400
D	82	95	86	76	339	84.8	9.41	9300
平均		_	_	—	_	_	_	8300
RSD (%)		_	_	_	—	_	—	22.8

※明記していない単位は f。

(2) SEM 法によるクロスチェック結果

①石綿標準試料のクロスチェック結果について表 2-6 に示す。機関 E~G の石綿繊維の計数値は 101~ 140f であり、RSD は 16.1% であった。図 2-7 に目開き毎の機関間の計数値のばらつきを示すが、機関 Fの 値は概ね小さく、機関 E、G の値は同程度であった。機関毎の目開き間の計数値のばらつきは機関 F を除 くと RSD で 30%未満であり、繊維の分布は比較的均一であった。石綿繊維数濃度は 6.7×10¹¹~9.3×10¹¹f/g であった。本試料は石綿標準から作製したことから、フィルター上の繊維は全て石綿繊維である。従って 石綿重量濃度は 1g/g となることが期待されたが、報告値は 1.9~2.9g/g と過大となった。これは繊維幅と 繊維長を用いて繊維重量を推定する際、繊維束の濃度変換を過大に評価したためと考えられる。

重量濃度

(g/g)

1.9

2.9

2.0

2.3

25.4

 8.3×10^{11}

 6.7×10^{11}

 9.3×10^{11}

 8.1×10^{11}

16.1

機関		計数結果												
			目開き			合計	平均	RSD (%)	度(f/g)					
	1	2	3	4	5									
Е	25	20	30	33	17	125	25	26.7	8.3×10^{11}					

36

22

30.3

24.3

10

36

21

64.1

表 2-6 ①石綿標準観察試料の SEM 法による分析結果

21

32

27.7

21.2

16

26

20.7

24.4

※明記していない単位は f。

18

24

22.3

17.0

F

G

平均

RSD (%)

101

140

122

16.1

20.2

28

24.4

16.1

48.0

20.8



図 2-7 ①石綿標準観察試料の目開き毎の石綿繊維計数値

本試料は同一の目開きを同一の計数基準に従って繊維を計数するため、目開き毎の計数値やその合計 は全ての機関で一致することが期待されたが、上述の通り計数値は一致しなかった。この原因は、用い た SEM 機種によっては十分な解像度が得られないために繊維を見落とす場合があること、1µm以下 の短繊維を見落とす場合があることによると考えられた。(機関Eは1µm以下を計数していないために 低い計数濃度であった。)繊維数が長い繊維の見落としはみられておらず、また RSD は 16.1%と小さく、 機関間の計数値のばらつきは小さかった。

なお、機関GのSEM機種はFE-SEMで、機関E及びFは通常のSEMであった。FE-SEMは電子線が電 界放射型であり、高分解能の画像が得られることから、クリソタイル等の細い繊維の確認には適している。

②集じんダスト観察試料の結果について表 2-7 に示す。機関 E~Fの石綿繊維(クリソタイル及びアモ サイト)の計数値は 47~226f であり、RSD は 75.5%と大きかった。図 2-8 に目開き毎の機関間の計数値 のばらつきを示すが、機関 Eの値が極端に大きかった。機関毎の目開き間の計数値の RSD は 33.3~59.4% であった。石綿繊維数濃度は 330~1600Mf/g、RSD は 75.5%とばらつきは大きかった。石綿重量濃度は 480~2200µg/g、RSD は 60.7% でありばらつきは大きかった。

総繊維の計数結果を表 2-7(b)に示す。機関 E~Fの計数値は 181~383f、RSD は 39.2%であり、石綿繊 維と比較してばらつきは小さくなり、機関 Fの値が高くなった。目開き毎の各機関の計数値のばらつき は 16.5~85.4%であった。総繊維数濃度は 1300~2700Mf/g であった。

本試料は同一の目開きを同一の計数基準に従って繊維を計数するため、目開き毎の計数値やその合計 は全ての機関で一致することが期待されたが、上述の通り計数値は一致しなかった。石綿繊維に関して、 機関Eの計数値は他の機関より高くなったが、同機関では非石綿繊維の計数値は逆に少なく、石綿繊維 として判定する基準が他機関より緩く、他機関で非石綿繊維としたものを石綿繊維とした可能性がある。 総繊維では機関Fの計数値が高くなっている。即ち機関Fでは非石綿繊維を多く計数しており、機関E とは逆に石綿繊維と判定する基準が厳しく、他機関で石綿繊維としたものを非石綿繊維としている可能 性がある。TEM分析同様、石綿の判定基準は分析の誤差要因であると考えられる。

③集じんダスト懸濁液試料の結果について表 2-8 に示す。本試料は各機関で観察試料を作製すること になっており、懸濁液の分取量、使用するフィルターやろ過器等が機関毎に異なるため、機関間で計数 値自体を比較することには意味がない。従って、石綿繊維数濃度、石綿重量濃度、総繊維数濃度のみを 比較した。また、機関Eは本試料の分析を行わなかった。石綿繊維数濃度は機関Fで110Mf/g、機関G で440Mf/gであった。石綿重量濃度は機関 Fで19000µg/g、機関 G で100µg/gであった。総繊維数濃度 は機関 F で900Mf/g、機関 G で1100Mf/g であった。この結果を試料②と比較すると、機関 G では石綿 繊維数濃度と総繊維数濃度は同程度であり、石綿重量濃度もオーダーは一致し、良好な結果であった。 機関 F では石綿繊維数濃度、総繊維数濃度は試料②の数分の1であり、石綿重量濃度は逆に試料②より 一桁高い値となった。重量濃度が高くなった原因は観察した目開きに極端に大きいクリソタイル繊維束 (長さ23.75µm、幅4.78µm)が存在したことによると推定したが、繊維数濃度が試料②より小さくなった 原因は現時点で不明であり、今後機関 F への聴き取りを含めて原因推定を行う。

表 2-7 ②集じんダスト観察試料の SEM 法による分析結果

(a)石綿繊維

機関					計数結果												
					目閉	闱き					合計	平均	RSD	濃度	濃度		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10			(%)	(Mf/g)	$(\mu g/g)$		
Е	16	25	36	29	26	21	13	24	25	11	226	22.6	33.6	1600	2200		
F	9	21	7	5	6	13	17	5	7	5	95	9.5	59.4	670	1800		
G	4	8	6	3	5	4	6	4	4	3	47	4.7	33.3	330	480		
平均	9.67	18.0	16.3	12.3	12.3	12.7	12.0	11.0	12.0	6.33	123	—	—	870	1500		
RSD	62.4	49.4	104	117	96.1	67.1	46.4	102	95.0	65.7	75.5	—	—	75.5	60.7		
(%)																	

※明記していない単位は f。

(b)総繊維

機関							計数約	吉果						繊維数
					目閉	闱き					合計	平均	RSD	濃度
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10			(%)	(Mf/g)
Е	21	25	36	32	28	21	13	24	25	11	236	23.6	32.6	1700
F	26	47	53	28	32	31	44	43	34	45	383	38.3	24.0	2700
G	13	24	16	20	17	13	18	21	27	12	181	18.1	27.4	1300
平均	20.0	32.0	35.0	26.7	25.7	21.7	25.0	29.3	28.7	22.7	267	_	—	1900
RSD	32.8	40.6	52.9	22.9	30.3	41.6	66.6	40.7	16.5	85.4	39.2	_	—	39.2
(%)														

※明記していない単位は f。



図 2-8 ②集じんダスト観察試料の目開き毎の石綿繊維計数値

表 2-8 ③集じんダスト懸濁液試料の SEM 法による分析結果

(a)石綿繊維

機関				計数結	果			繊維数濃	重量濃度
		目月	見き		合計	平均	RSD (%)	度(Mf/g)	$(\mu g/g)$
	1	2	3	4					
F	2	1	3	0	6	1.5	86.1	110	19000
G	5	10	5	5	25	6.3	40	440	100
平均	—		—		—		—	270	380
RSD (%)	_	_		_	_	_	_	_	_

(b)総繊維

機関		計数結果									
		目月	肩き		合計	平均	RSD (%)	度(Mf/g)			
	1	2	3	4							
F	16	13	8	14	51	12.8	26.7	900			
G	12	20	16	16	64	16	20.4	1100			
平均	_				—	—	—	1000			
RSD (%)	_	_	_	_		_	_	_			

SEM 分析の精度管理に関して、先行研究においてクリソタイルを添加したスラグ溶出物試料を用いて クロスチェックを行ったが、石綿繊維数濃度の RSD は 120%、重量濃度の RSD は 160%であった³⁾。今 回の試料である集じんダストは、スラグ試料に比べて観察の妨害となる粒子状物質が多く測定が困難で あると考えられたが、スラグ試料よりも RSD は小さく、良好な結果であった。これは、新たに開発し た SEM 用グリッドであったことも一因であり、今後更に共通分析を行うことにより、石綿繊維濃度測 定の精度向上に向けた取り組みを行う。

D. 結論

観察面積が規格化されておらず、定量分析への適用が難しい SEM による石綿測定法の検討として、 一定サイズの目開き(凸面)を有する SEM グリッドを新規開発した。それを用いて SEM 観察試料を作製 し、評価した。この SEM グリッドを用いることで、繊維状物質の観察や EDS 分析が支障なく行うこと ができ、観察面積を規格化した石綿測定が可能となった。今後廃棄物処理関連試料の定量分析や精度管 理のためのクロスチェック等に活用できるものと考えられる。

電子顕微鏡による石綿分析における精度管理手法の検討のためのクロスチェックを行った。試料とし て石綿標準観察試料、集じんダスト観察試料、集じんダスト懸濁液試料の3種類の試料を用意し、TEM 法4機関、SEM 法3機関の参加を得て実施した。TEM 分析において、繊維数濃度のばらつきはRSD と して35%以下であった。石綿重量濃度のばらつきは繊維数濃度のばらつきより大きかった。機関毎の目 開き間の計数値のばらつきはさほど大きくなく、繊維は比較的均一に分散していることが示唆された。 また、試料②と③の結果の比較から、観察試料作製段階で分析結果が低下する傾向が見られたが、特に ばらつきが増えるということはなかった。分析の誤差要因として、目開き毎の各機関の計数値のばらつ きから計数基準外繊維の計数の有無、また石綿繊維計数値と総繊維計数値の比較から、石綿繊維の判定 の厳密さといった要因が推定された。SEM 分析において、繊維数濃度のばらつきは TEM 分析よりも大 きくなった。重量濃度も観察目開きに巨大繊維束が載る等があったため、ばらつきは大きかった。機関 毎の目開き間の計数値のばらつきはさほど大きくなく、繊維は比較的均一に分散していることが示唆さ れた。また、試料②と③の結果の比較から、TEM 分析同様観察試料作製段階で分析結果が低下する傾向 が見られた。誤差要因としては、TEM 分析と同様に石綿繊維数濃度のばらつきは総繊維数濃度のばらつ きよりも大きかったことから、石綿繊維の判定の厳密さといった要因が推定された。電子顕微鏡による クロスチェックは我々のグループが国内では最初のものであり、研究初年度の段階では電子顕微鏡によ る石綿分析の習熟度を上げることが第一であった。今後は、今回推定された要因を確認し、電子顕微鏡 による石綿分析の精度向上のための実験的検討を進める予定である。

E. 参考文献

- 1) 平成 18 年度廃棄物処理等科学研究費補助金研究成果報告書「アスベスト含有廃棄物の分解処理による無害化の確認試験方法の確立とその応用(K1804)」平成 19 年 3 月
- 2) 平成 19 年度廃棄物処理等科学研究費補助金研究成果報告書「アスベスト含有廃棄物の分解処理による無害化の確認試験方法の確立とその応用(K1947)」平成 20 年 3 月
- 3) 平成 20 年度廃棄物処理等科学研究費補助金研究成果報告書「アスベスト含有廃棄物の分解処理による無害化の確認試験方法の確立とその応用(K2051)」平成 21 年 3 月
- T.W.S.Pang, M.Harper: The quality of fibers counts using improved slides with relocatable fields, J. Environ. Monitoring, 10, 89-95 (2008)
- 5) P.W.Brown, A.D.Jones, B.G.Miller: Developments in the RICE asbestos fiber counting scheme, 1992-2000, Ann. Occup. Hyg., 46, 329-339 (2002)
- 6) 坂本美徳、吉村陽、中坪良平、藤原拓洋、岡田圭司、小坂浩:位相差顕微鏡法によるアスベスト計数 クロスチェック結果の検討(クリソタイル繊維)、第48回大気環境学会年会講演要旨集、650(2007)
- 7) 日本規格協会: JIS K 3850-1:2006「空気中の繊維状粒子測定方法-第1部:光学顕微鏡法及び走査電 子顕微鏡法」(2006)
- 8) 環境省水・大気環境局大気環境課:アスベストモニタリングマニュアル(第3版) (2007)
- 9) 環境省通知「石綿含有一般廃棄物等の無害化処理等に係る石綿の検定方法について」、平成 21 年 12
 月 25 日 (2009)
- 10) USEPA: Method 100.1, Analytical method for determination of asbestos fibers in water, EPA-600/4-83-043 (1983)

F. 研究発表

- (1) 山本貴士:廃棄物及び関連試料中のアスベスト測定法の検討と精度管理について-3.土壌中のアス ベスト分析、平成21年度廃棄物資源循環学会研究討論会(川崎市、2009.5)
- (2) 山本貴士、貴田晶子、野馬幸生:電子顕微鏡(走査型および透過型)による石綿繊維数濃度測定の比較、 第18回環境化学討論会(つくば市、2009.6)
- (3) 山本貴士、貴田晶子、野馬幸生、酒井伸一:透過型電子顕微鏡による旧石綿製品製造工場周辺土壌 等試料中の石綿濃度の分析、第18回環境化学討論会(つくば市、2009.6)
- (4) アスベスト熱処理物の透過型電子顕微鏡(TEM)による評価(3)-アンソフィライト熱処理物の評価-、 第 20 回廃棄物資源循環学会研究発表会(名古屋市、2009.9)

2. 電子顕微鏡による石綿測定法の標準化及び分析精度管理手法の検討

分担研究者 国立環境研究所 貴田晶子、山本貴士

A. 研究目的

石綿含有廃棄物の処理・再資源化の過程における石綿適正な管理を進める上で、石綿含有廃棄物の無 害化の確認や石綿繊維の飛散実態の把握等、石綿分析の役割は極めて大きい。我々は先行研究において、 石綿含有廃棄物の無害化の確認試験法として、水分散による観察試料の作製と透過型電子顕微鏡(TEM) 法による石綿繊維の同定・計数を組み合わせた方法を開発・評価してきた¹⁻³⁾。しかし、無害化処理シス テム全体の安全性の担保のためには、無害化処理物を対象とした石綿測定法だけでなく、全ての処理過 程(破砕等)や媒体(排ガス、排水等)に対応した測定法の整備が必要である。 特に建設系廃棄物の処理・再 資源化においては、受入物中にガラス繊維や繊維状石膏等の無機繊維が存在することから、通常用いら れる位相差顕微鏡(PCM)等の光学顕微鏡による測定では繊維の同定が困難である。従って、エネルギー 分散 X 線分析(EDS)等の方法によって繊維同定の確度が高い電子顕微鏡による測定が望ましい。一方で、 電子顕微鏡による石綿測定の短所として、分析に要するコストや時間の他、光学顕微鏡に比べて観察視 野が狭いために見かけの検出下限が高くなる点や、観察試料上の繊維分布の不均一性の影響を受けやす いといった点が挙げられる³⁾。従って、信頼性のあるデータ取得のためには、電子顕微鏡による石綿分 析においても分析精度管理態勢の確立が急務である。分析精度管理手法としては、事業所内での標準作 業手順書(SOP)の作成や分析従事者の教育といった取組(内部精度管理)や、精度管理プログラムへの参加 (外部精度管理)等がある。このうち、外部精度管理に関しては、例えば諸外国では PCM による気中繊維 の分析の精度管理プログラムが実施されている⁴⁻⁵⁾。国内における同様の精度管理プログラムは、地方自 治体での取組⁶や我々の先行研究³⁾、それを元に実施された(社)日本環境測定分析協会の実施するアスベ スト繊維計数技能向上プログラム(位相差顕微鏡法)^{7,8)}における取組がある。

本課題では、電子顕微鏡による石綿分析における精度管理手法の検討として TEM 法及び走査型電子 顕微鏡(SEM)法によるクロスチェックを実施し、精度管理上の問題点の抽出を行うことを目的としてい る。前年度の研究では、石綿標準と破砕排ガス集じんダストから観察試料を作製してクロスチェックを 実施した。その結果、分析誤差の要因として、計数基準外の繊維の計数の有無、石綿繊維の判定基準の 各機関の差違といった要因が推定された。本年度はその結果を受け、今後分析の機会が増えると考えら れる無害化処理物中について、各機関の判定基準の差違が計数結果に及ぼす影響を把握するため、繊維 の判定が困難になると想定される石綿標準熱処理物から観察試料を作製し、クロスチェックを実施した。

B. 研究方法

電子顕微鏡による石綿分析精度管理手法の検討

電子顕微鏡による石綿分析精度管理手法の検討としてクロスチェックを実施した。TEM 法では4機関 (国環研含む)、SEM 法では5機関(同)の9機関が参加した。各参加機関の使用する電子顕微鏡/EDS 装 置の型式を表 2-1 に示す。SEM 法では、1機関が高解像度が得られる電界放射型の SEM(FE-SEM)を使 用していた。

機関	種別	電子顕微鏡/EDS 装置の型式
А	TEM	日本電子 JEM-2010/日本電子 JED-2300T
В	TEM	日本電子 JEM-2010/日本電子 JED-2300T
С	TEM	日本電子 JEM-2010/日本電子 JED-2300T
D	TEM	日立ハイテクノロジーズ H-7650/堀場製作所 EMAX
		ENERGY
Е	SEM	日本電子 JSM-5900LV/Oxford Instruments Inca Energy
F	SEM	日本電子 JSM-6390LA/日本電子 EX2300BU
G	SEM	日立ハイテクノロジーズ S-4800/EDAX Genesis 4000
Н	SEM	日本電子 JSM-6390LA (SEM に内蔵)
Ι	SEM	日本電子 JSM-7001F/Oxford Instruments Inca Energy
		(FE-SEM)

表 2-1 参加機関の使用電子顕微鏡一覧





(1) 観察試料の作製

観察試料として、①アモサイト熱処理物試料、②クリソタイル/クロシドライト熱処理物の2試料を 作製した。試料の作製方法について、以下及び図2-1に示す。 (ア) TEM 用試料

①アモサイト熱処理物試料

アモサイト標準(UICC)を白金製ルツボに精秤し、高温ボックス炉(光洋サーモシステム KBF314N)中で 空気雰囲気下、1000℃で2時間加熱した。放冷後、アモサイト熱処理物10.8mgを共栓付三角フラスコ に精秤し、無じん水100mL 中に分散させた。アモサイト熱処理物分散液100µL をマイクロピペットで 分取して適量の無じん水中に分散したものを、ポリカーボネート製フィルター(孔径 0.2µm、47mmφ) で吸引ろ過した。フィルターを風乾後、カーボン蒸着を施した。カーボン蒸着後のフィルターの小片を 切り出し、ニッケル製 TEM メッシュ(200 メッシュ)の上に載せた。スライドガラスを数枚重ねたものを レンズペーパーで包んだ台をシャーレ内に置き、その上に TEM メッシュを載せ、シャーレにクロロホ ルムを入れてふたをし、クロロホルム蒸気でフィルターを溶解して観察試料とした。フィルター当たり の試料負荷量は10.8µg となる。

②クリソタイル/クロシドライト熱処理物試料

クリソタイル標準(日本作業環境測定協会 JAWE111)とクロシドライト標準(UICC)を別々の白金製ルツ ボに精秤し、マッフル炉(アドバンテック東洋 KM280)中で空気雰囲気下、600℃で2時間加熱した。放 冷後、クリソタイル熱処理物11.1mg、クロシドライト熱処理物9.2mgを別々の共栓付三角フラスコに精 秤し、無じん水100mL 中に分散した。クリソタイル熱処理物分散液の50µL、クロシドライト熱処理物 分散液の200µL をマイクロピペットでで分取して無じん水中に分散したものを、ポリカーボネート製 フィルター(孔径 0.2µm、47mm φ)で吸引ろ過した。以下、①と同様の手順で観察試料を作製した。フィ ルター当たりの試料負荷量はクリソタイル 5.6µg、クロシドライト 18µg となる。

(イ) SEM 用試料

①アモサイト熱処理物試料

TEM 用試料①として作製したカーボン蒸着後のフィルターの小片を切り出して SEM グリッド^(注)の上 に載せた。クロロホルム蒸気でフィルターを溶解し、さらにカーボン蒸着を施したものを観察試料とし た。フィルター当たりの試料負荷量は 10.8μg となる。

②クリソタイル/クロシドライト熱処理物試料

TEM 用試料②として作製したカーボン蒸着後のフィルターの小片を切り出して SEM グリッドの上に 載せた。クロロホルム蒸気でフィルターを溶解し、さらにカーボン蒸着を施したものを観察試料とした。 フィルター当たりの試料負荷量はクリソタイル 5.6µg、クロシドライト 18µg となる。

(注) SEM 用グリッドは炭化タングステン板(5.5mm 角×2mm 厚)に精密加工により 200µm 間隔に 50µ幅の溝を刻んだもの で、板の中央に 15×15 の格子がある。この一辺 200µm の凸面を以下では便宜上目開きと呼ぶ。このグリッドは1 端を斜めに角を切り落としているのに加え、縦横1、5、10、15 番目の列を示す刻印を施しており、座標を指定することで同一の目開きの観察が可能である。

(2) 電子顕微鏡法による測定

(ア) TEM 法による測定

TEM 法による測定においては、国環研が指定した目開き(①では5目開き、②では4目開き)をTEM で観察し(倍率10000倍以上)、繊維を計数した。繊維の計数基準は、長さ1µm以上、幅0.05µm以上、 アスペクト比3以上とした。形態観察(管状構造の有無等)、電子線回折(ED)分析、EDS分析の結果から 繊維状物質の同定を行い、所定の記入様式に記入、報告した。 (イ) SEM 法による測定

SEM法による測定においては、国環研が指定した目開き(いずれも2目開き)をSEMで観察し(倍率3000~10000倍)、繊維を計数した。繊維状物質の計数基準は、長さ2µm以上、幅0.05µm以上、アスペクト比3以上とした。形態観察、EDS分析の結果から繊維状物質の同定を行い、所定の記入様式に記入、報告した。

(ウ) 繊維数濃度、重量濃度の計算

分析感度及び(石綿)繊維数濃度は以下の計算式⁹⁾に従って計算、報告した。

- $S = A_f \div (k \times A_g \times w)$
- ここに、S:分析感度(f/g)
 - A_f:フィルターの有効ろ過面積(mm²)
 - k:分析したグリッド目開き数
 - A_g : グリッドの目開きの面積(mm²)
 - w:フィルター当たりの試料負荷量(g)
- $C = n \times S$
- ここに、
 - C: (石綿)繊維数濃度(f/g)
 - S:分析感度(f/g)
 - n:全ての分析グリッドで検出された(石綿)繊維数の合計

重量濃度は次の通りに計算、報告した。

角閃石系石綿繊維は角柱とみなして繊維体積を求める。またクリソタイル繊維は円柱とみなして繊維体積を求める。これに各石綿の密度(クリソタイル 2.55、クロシドライト 3.37、アモサイト 3.43、アンソフィライト 3.00、トレモライト 3.00、アクチノライト 3.10、その他角閃石系石綿 3.20g/cm³)を乗じて個々の石綿繊維の重量を求める。その総和に上記の分析感度 S を乗じて重量濃度を求める。

C. 結果及び考察

電子顕微鏡による石綿分析精度管理手法の検討

(1) TEM 法によるクロスチェック結果

①アモサイト熱処理物試料の結果について表 2-2 に示す。当初、目開き 3、5、6、8、10 を観察すべき 目開きとして指定したが、試料回覧中に目開き 3 のカーボン膜にひび割れが見られたためこの目開きを 破棄し、目開き 2 を観察するように指示した。しかし、指示のミスにより機関 C は目開き 3 を観察した。 また、目開き 8 も回覧順が最後の機関 D では観察不能となり、目開き 7 を観察するように指示した。従っ て、4 機関全てが観察したのは目開き 5、6、10 であり、目開き 2 と 8 はそれぞれ 3 機関、目開き 3 と 7 はそれぞれ 2 機関のみの観察となった。

石綿繊維計数値は機関 A が 7 目開きの計数で 40f、機関 C~D がそれぞれ 5 目開きの計数で 54~92f であった。石綿繊維数濃度は 9.9x10¹⁰~3.2x10¹¹ f/g (平均 2.2x10¹¹ f/g)であり、相対標準偏差(RSD)は 44.3% であった。目開き毎の各機関の計数値のばらつき(RSD)は、全機関が観察した目開き 5、6、10 で 49.9~55.4% であり、ばらつきは大きかった。石綿重量濃度に関して、本試料はアモサイト標準の熱処理物で あり、脱水等重量が減少する熱変成がなければ石綿重量濃度は 1g/g となることが期待される。各機関の

分析値は 0.40~1.5g/g (平均 1.1g/g)となり、機関 A で低い値であったのを除くと 1g/g を若干超える数字 となった。総繊維計数値は機関 A が 7 目開きで 177f、機関 C~D がそれぞれ 5 目開きで 79~109f であっ た。総繊維数濃度は 2.7x10¹¹~4.4x10¹¹ f/g (平均 3.8x10¹¹ f/g)であり、RSD は 18.7%であった。目開き毎の 各機関の計数値のばらつき(RSD)は、目開き 5、6、10 で 14.4~20.4%であり、石綿繊維数と比較してば らつきは小さかった。我々は前年度にクリソタイル標準を用いた TEM 法によるクロスチェックを実施 しており⁷⁾、その際の総繊維数濃度^(注)は 3.0x10¹³~6.5x10¹³ f/g (平均 4.2x10¹³ f/g)、RSD は 47.8%であった。 今回の結果を前回と比較すると、総繊維数濃度のばらつきに関しては前回よりも良好であったが、石綿 繊維数濃度のばらつきに関しては同程度であった。前回はクリソタイル標準を用いたことから、繊維幅 が細くかつ重量当たりの繊維数が多いことによる観察が困難であったが、今回は繊維幅が太く観察が容 易なアモサイト熱処理物を用いたことから、総繊維数濃度のばらつきに関しては前回より良好になった と考えられる。一方で、アモサイト熱処理物を用いたことにより繊維判定が困難になっており、石綿繊 維数濃度のばらつきは大きかったと考えられる。

(注)前年度はクリソタイル標準を用いたこともあり、石綿・非石綿の繊維の判定を行わなかった。

表 2-2 ①アモサイト熱処理物試料の TEM 法による分析結果

(a) 石綿繊維

機関					計数編	皆果 (f)					繊維数	重量
				目開き				合計	平均	RSD	濃度	濃度
	2	3	5	6	7	8	10			(%)	(f/g)	(g/g)
Α	12	9	4	4	6	2	3	40	5.7	62.9	9.9×10^{10}	0.40
В	32	—	14	15	—	20	11	92	18.4	44.9	3.2×10^{11}	1.5
С	—	28	6	6	—	7	7	54	10.8	89.1	1.9×10^{11}	1.2
D	30	—	14	12	11	_	12	79	15.8	50.7	2.7×10^{11}	1.3
平均	24.7	18.5	9.5	9.25	8.5	9.67	8.25	_	—	—	2.2×10^{11}	1.1
RSD (%)	44.7	—	55.4	55.4	—	96.1	49.9	_	_	_	44.3	44.3

(b) 総繊維

機関					計数結	吉果 (f)					繊維数
				目開き	_	_		合計	平均	RSD	濃度
	2	3	5	6			(%)	(f/g)			
Α	50	48	21	17	16	16	9	177	25.3	65.6	4.4×10^{11}
В	37	_	18	15	—	22	12	104	20.8	47.0	3.6×10^{11}
С	—	41	19	14	—	20	15	109	21.8	50.6	3.8×10^{11}
D	30		14	12	11		12	79	15.8	50.7	2.7×10^{11}
平均	39.0	44.5	18.0	14.5	13.5	19.3	12.0	—	—	—	3.8×10^{11}
RSD (%)	26.0	—	16.4	14.4	—	15.8	20.4	—	—	—	18.7

繊維判定に関して、「石綿含有一般廃棄物等の無害化処理等に係る石綿の検定方法について」では、 繊維状物質を(a)~(g)の7種^(注)に分類して記載することが示されており⁷⁾、これに基づいた繊維数の内訳 について図 2-2 に示す。一見して分かるのは、機関AとCでは(f)と判定している繊維が多く、さらに

^(注)(a)クリソタイル、(b)アモサイト、(c)クロシドライト、(d)アモサイト、クロシドライト以外の角閃石系石綿(アンソフィ ライト、トレモライト、アクチノライト)、又は判別できない角閃石系石綿、(e)(a)~(d)の処理により生成する鉱物で、 繊維状鉱物であるもの、(f)石綿以外の結晶性の繊維状物質、(g)非結晶性の繊維状物質の7種。



図 2-2 ①アモサイト熱処理物試料の繊維計数結果の内訳 ※機関Aは7目開き、機関B~Dは5目開きの計数結果。



図 2-3 ①アモサイト熱処理物中繊維の画像及びその電子線回折(ED)像 (a)繊維画像(機関 A)、(b)ED 像(機関 A)、(c)ED 像(機関 B)、(d)ED 像(機関 C)

機関 C では(e)と判定している繊維も多いことである。機関 B と D では逆に(b)と判定している繊維が多い。TEM 法による石綿分析では、繊維形態、ED 分析による結晶構造解析、EDS 分析による化学組成の 把握から繊維の判定を行う。今回のクロスチェックで用いた熱処理物では、繊維の結晶構造や化学組成 が元の石綿標準のものと変化しているものと考えられることから、各機関の繊維判定の基準が計数結果 に大きく影響を与える。①アモサイト熱処理物試料で機関によって判定結果が分かれた繊維を図 2-3 及 び表 2-3 に例示した。機関 A はこの繊維を(f)、機関 B は(b)、機関 C は(e)、機関 D は(b)と判定している。 各機関の報告した ED 像を図 2-3(b)~(d)に示したが、機関 B では角閃石系石綿に特徴的な回折パターン が見られたが、他機関の画像では特徴的な回折パターンは見られず、アモサイトではないと判断したと 思われる。また、同一繊維の EDS 分析結果に示した(表 2-3)。アモサイトの組成式は(Mg<Fe)₇Si₈O₂₂(OH)₂ であり、Fe/Si 比が 1 に近く、Mg/Si 比はそれより小さい値となる。Fe/Si 比は機関 A と機関 B では 0.72 であったが、機関 C では 0.40、機関 D では 0.54 とやや低くなっている。また、Mg/Si 比は機関 A~C で 0.17~0.19 と近い値であったが、機関 D では 0.38 と他機関の値から外れていた。EDS の分析結果からは、 機関 A と機関 B の分析値からはアモサイト繊維と判定するのが適当であり、機関 C と機関 D の分析値 からは非アモサイト繊維と判定するのが適当なように思われる。

表 2-3 ①アモサイト熱処理物中繊維(図 2-3)の EDS 分析結果

機関		原子数(%)									
	Si	Ca	Mg	Al	Fe	Na	0				
А	26.25	0.06	4.87	0.07	18.87	0.1	47.98	0.72	0.19		
В	19.12	0.07	3.38	0.16	13.81	0.00	63.47	0.72	0.18		
С	48.78	0.10	8.39	0.13	19.73	0.13	22.73	0.40	0.17		
D	56	0	21	3	30	0	0	0.54	0.38		

②クリソタイル/クロシドライト熱処理物試料の結果について表 2-4 に示す。この試料ではカーボン 膜の破損等による観察不能な目開きは発生せず、いずれの機関も目開き 1、3、5、8 を観察した。石綿 繊維計数値は 114~158f (平均 136f)、石綿繊維数濃度は 2.2x10¹¹~3.1x10¹¹ f/g (平均 2.7x10¹¹ f/g)であり、 RSD は 13.8%であった。目開き毎の各機関の計数値のばらつきは 9.51~27.0%であり、①アモサイト熱 処理物試料よりも小さかった。また、機関毎の各目開きの計数値のばらつきも 3.27~17.8%と小さく、 フィルター上の繊維の分布の均一性も良好であった。石綿重量濃度は 0.12~0.86g/g (平均 0.44g/g)であり、 RSD は 85.3%とばらつきは大きかった。クリソタイル及び熱変成物の繊維計数値は 6~46f (平均 22.8f)、

表 2-4 ②クリソタイル/クロシドライト熱処理物試料の TEM 法による分析結果

(a)石綿繊維

機関				计数結果	(f)			繊維数濃	重量濃度
		目目	開き		合計	平均	RSD (%)	度(f/g)	$(\mu g/g)$
	1	3	5	8					
Α	40	41	39	38	158	39.5	3.27	3.1×10^{11}	0.13
В	34	29	35	31	129	32.3	8.54	2.5×10^{11}	0.86
С	32	21	31	30	114	28.5	17.8	2.2×10^{11}	0.65
D	40	31	34	37	142	35.5	10.9	2.8×10^{11}	0.12
平均	36.5	30.5	34.8	34	136	_	_	2.7×10^{11}	0.44
RSD (%)	11.3	27.0	9.51	12.0	13.8	_	_	13.8	85.3

(b) クリソタイル及び熱変成物繊維

機関				计数結果	(f)			繊維数濃
		目月	肩き しょうしょう		合計	平均	RSD (%)	度(f/g)
	1	3	5	8				
Α	11	7	17	11	46	11.5	35.9	9.0×10^{10}
В	1	1	1	3	6	1.5	66.7	1.2×10^{10}
С	6	6	7	7	26	6.5	8.88	5.1×10^{10}
D	3	3	4	3	13	3.25	15.4	2.5×10^{10}
平均	5.25	4.25	7.25	6	22.8	_	—	4.5×10^{10}
RSD (%)	82.8	64.8	95.8	63.8	77.3	_	_	77.3

(c) クロシドライト繊維

機関				計数結果	(f)			繊維数濃
		目月	見き		合計	平均	RSD (%)	度(f/g)
	1	3	5	8				
Α	29	34	22	27	112	28	17.7	2.2×10^{11}
В	33	28	34	28	123	30.8	10.4	2.4×10^{11}
С	26	15	24	23	88	22	22.0	1.7×10^{11}
D	37	28	30	34	129	32.3	12.5	2.5×10^{11}
平均	31.3	26.3	27.5	28	113	—	—	2.2×10^{11}
RSD (%)	15.3	30.5	20.0	16.2	16.0	—	—	16.0

(d) 総繊維

機関				計数結果	(f)			繊維数濃
		目月	見き		合計	平均	RSD (%)	度(f/g)
	1	3	5	8				
Α	41	42	39	40	162	64.8	1.99	3.2×10^{11}
В	42	31	37	34	144	57.6	8.14	2.8×10^{11}
С	45	27	35	35	142	56.8	13.0	2.8×10^{11}
D	40	31	34	37	142	56.8	6.82	2.8×10^{11}
平均	42	32.8	36.3	36.5	148	_	_	2.9×10^{11}
RSD (%)	5.14	19.7	6.12	7.25	6.58	_	_	6.59

クリソタイル及び熱変成物繊維数濃度は $1.2x10^{10} \sim 9.0x10^{10}$ f/g (平均 $4.5x10^{10}$ f/g)であり、RSD は 77.3% とばらつきは大きかった。クロシドライト繊維計数値は $88 \sim 129f$ (平均 113f)、クロシドライト繊維数濃 度は $1.7x10^{11} \sim 2.5x10^{11}$ f/g (平均 $2.2x10^{11}$ f/g)であり、RSD は 16.0% とばらつきは小さかった。総繊維数計 数値は $142 \sim 162f$ (平均 148f)、総繊維数濃度は $2.8x10^{11} \sim 3.2x10^{11}$ f/g (平均 $2.9x10^{11}$)であり、RSD は 6.59%とばらつきは小さかった。

繊維判定に関して、①アモサイト熱処理物と同様に繊維数の内訳を図 2-4 に示す。いずれの機関も(c) と判定した繊維が最も多かった。以下、機関 A では(e)>(f)の順であり、機関 B と C では(f)>(e)の順、 機関 D では(a)>(e)の順であった。600℃での熱処理では、クリソタイルの熱変性が起きてフォルステラ イト(Mg₂SiO₄)に変化する途中であり、一方でクロシドライトの熱変性はほとんど起きていないと考えら れ^{1,11}、(e)の熱変性物はそのほとんどがクリソタイル由来のものであると考えられる。②クリソタイル /クロシドライト熱処理物試料で機関によって判定結果が分かれた繊維を図 2-5 及び表 2-5 に例示した。 機関 A はこの繊維を(e)、機関 B は(f)、機関 C は(e)、機関 D は(a)と判定している。各機関の報告した ED 像を図 2-3(b)~(d)に示したが、いずれもクリソタイルや角閃石に特徴的なパターンは見られない。







図 2-5 ②クリソタイル/クロシドライト熱処理物中繊維の画像及びその電子線回折(ED)像 (a)繊維画像(機関 A)、(b)ED 像(機関 A)、(c)ED 像(機関 B)、(d)ED 像(機関 C)

また、同一繊維の EDS 分析の結果を表 2-5 に示した。いずれの分析結果も Fe や Na はほとんど検出され ず、クリソタイルまたはその熱変性物であることが分かる。クリソタイルの組成式は Mg₆Si₄O₁₀(OH)₈ で あり、理論上 Fe/Si 比は 0、Mg/Si 比は 1.5 となる。熱変性物であるフォルステライトは組成式が Mg₂SiO₄ であることから、Mg/Si 比は 2 とクリソタイルよりも大きくなる。この繊維に関して各機関の報告した Fe/Si 比は 0.054 以下であり、Mg/Si 比は 1.23~1.48 とクリソタイルの値に近いものであったが、EDS 分 析の精度がクリソタイルとフォルステライト(即ち(a)と(e))の Mg/Si 比を判別するに足るかは疑問であり、 EDS の結果からこの繊維がクリソタイルであると即座に判定するのも危険である。以上の ED 及び EDS 分析の結果からこの繊維は(e)または(f)と判定されるが、機関 D が(a)と判定したのは ED がうまく測定で きなかったことによると思われる。この繊維を(e)と(f)のいずれに判定するかは、試料が熱変性を受けて いる可能性があることを示す周辺情報や、各機関の経験に依存するところであり、こうした情報や経験 を集約して供給する、あるいはマニュアル等の整備が必要となろう。

機関		原子数(%)									
	Si	Ca	Mg	Al	Fe	Na	0				
Α	15.49	0.01	21.56	0.4	0.84	0	61.13	0.054	1.39		
В	12.32	0	15.17	0.18	0.39	0.15	71.79	0.032	1.23		
С	23.86	0	35.40	0.31	0.39	0	40.04	0.016	1.48		
D	41	0	59	0	0	0	0	0	1.44		

表 2-5 ②クリソタイル/クロシドライト熱処理物中繊維(図 2-5)の EDS 分析結果

(2) SEM 法によるクロスチェック結果

①アモサイト熱処理物試料のクロスチェック結果について表 2-6 に示す。いずれの機関も同一の 2 目 開きについて計数を行っている。石綿繊維計数値は 174~195f (平均 180f)、繊維数濃度は 2.4x10¹¹~ 2.7x10¹¹ f/g (平均 2.5x10¹¹ f/g)であり、RSD は 4.83%とばらつきは小さく良好な結果であった。目開き毎 の各機関の計数値のばらつきは 4.36~7.07%と良好な結果であった。石綿重量濃度は 1.1~2.5g/g (平均 1.9g/g)と過大となったが、RSD は 28.4%と比較的良好であった。総繊維数計数値は 177~196f (平均 182f)、 総繊維数濃度は 2.5x10¹¹~2.7x10¹¹ f/g (平均 2.5x10¹¹ f/g)であり、RSD は 4.33%とばらつきは小さかった。 目開き毎の各機関の計数値のばらつきは、4.79~5.58%と良好な結果であった。我々は前年度にアモサイ ト標準を用いた SEM 法によるクロスチェックを実施しており⁷⁾、その際の総繊維数濃度は 6.7x10¹¹~ 9.3x10¹¹ f/g (平均 8.1x10¹¹ f/g)、RSD は 16.1%であった。今回の結果を前回と比較すると、総繊維数濃度、 石綿繊維数濃度のいずれも、ばらつきは前回よりも良好であった。石綿重量濃度の過大評価傾向、ばら つきともに前回の結果と同程度であった。また、今回の TEM 法でのクロスチェック結果と比較すると、

表 2-6 ①アモサイト熱処理物試料の SEM 法による分析結果

機関		計数編	皆果 (f)		繊維数濃	重量濃度
	目	開き	合計	平均	度(f/g)	(g/g)
	1	2				
Е	78	96	174	87	2.4×10^{11}	1.9
F	94	101	195	97.5	2.7×10^{11}	1.8
G	83	97	180	90	2.5×10^{11}	2.4
Н	82	93	175	87.5	2.4×10^{11}	2.5
Ι	86	90	176	88	2.4×10^{11}	1.1
平均	84.6	95.4	180	90	2.5×10^{11}	1.9
RSD (%)	7.07	4.36	4.83	_	4.83	28.4

(a) 石綿繊維

(b) 総繊維

機関		計数結	F果 (f)		繊維数濃
	目月	肩き	合計	平均	度(f/g)
	1	2			
Е	83	99	182	91	2.5×10^{11}
F	94	102	196	98	2.7×10^{11}
G	83	97	180	90	2.5×10^{11}
Н	83	94	177	88.5	2.5×10^{11}
Ι	87	90	177	88.5	2.5×10^{11}
平均	86	96.4	182	91.2	2.5×10^{11}
RSD (%)	5.58	4.79	4.33	_	4.33



図 2-6 ①アモサイト熱処理物試料の TEM 法及び SEM 法による繊維数濃度分析結果

石綿繊維数濃度は概ね同等であり、石綿重量濃度はやや高く、総繊維数濃度はやや低かった。ばらつき は総じて TEM 法の結果よりも良好であった。TEM 法及び SEM 法による①アモサイト熱処理物試料の 繊維数濃度分析結果を図 2-6 にまとめた。

繊維判定に関して、TEM 法でのクロスチェックと同様に繊維数の内訳を図 2-7 に示す。但し、SEM 法では ED 分析が不可能であるため結晶性の有無で判定が分かれる(f)と(g)の判別はできず、両者をまと めて示す。TEM 法での結果と異なるのは、繊維のほとんどが(b)と判定されていることである。上記の 通り SEM 法では ED 分析が不可能であるため繊維の結晶性やその構造に関する情報が得られず、繊維の 同定は形態観察と EDS 分析によって行うことになる。アモサイトの熱変成の過程で繊維が繊維形態を 保ったまま内部にヘマタイト(Fe₂O₃)やマグネタイト(Fe₃O₄)の微結晶を晶出することが神山らによって 指摘されており¹²⁾、この場合、EDS 分析では数十µm のスポット内の組成を分析するため微結晶の組成 は得られずに繊維全体を分析してしまい、アモサイトの組成であると判断される可能性がある。無害化 処理に限らずアモサイトは保温材に用いられることもあり、熱変成した繊維を適切に判定できる何らか の指標が望まれる。



図 2-7 ①アモサイト熱処理物試料の繊維計数結果の内訳

②クリソタイル/クロシドライト熱処理物試料の結果について表 2-7 に示す。機関 E については目開き 2 の計数が完了しておらず、ここでは機関 F~G の結果のみ述べる。石綿繊維計数値は 108~152f(平均 134f)、石綿繊維数濃度は $6.8x10^{10}$ ~9.5 $x10^{10}$ f/g (平均 $8.4x10^{10}$ f/g)であり、RSD は 14.0% とばらつきは小さく、良好な結果であった。目開き毎の各機関の計数値の RSD は 7.80~20.8% とばらつきは小さかった。石綿重量濃度は 0.71~0.91g/g (平均 0.84 g/g)、RSD は 10.9% とばらつきは小さかった。クリソタイル及び熱変成物繊維計数値は 19~266f (平均 21.8f)、クリソタイル及び熱変成物繊維計数値は 19~266f (平均 21.8f)、クリソタイル及び熱変成物繊維計数値は 1.2 $x10^{10}$ ~1.6 $x10^{10}$ f/g (平均 1.4 $x10^{10}$ f/g)であり、RSD は 13.7% とばらつきは小さかった。クロシドライト繊維計数値は 75~130f (平均 102f)、クロシドライト繊維数濃度は 4.7 $x10^{10}$ ~8.1 $x10^{10}$ f/g (平均 8.6 $x10^{10}$ f/g)であり、RSD は 25.0%であった。総繊維数計数値は 109~153f (平均 138f)、総繊維数濃度は $6.8x10^{10}$ ~9.6 $x10^{10}$ f/g (平均 8.6 $x10^{10}$ f/g)であり、RSD は 14.4% とばらつきは小さかった。今回の TEM 法でのクロスチェック結果と比較すると、石綿繊維数濃度、総繊維数濃度ともに TEM の結果の約 1/3 と小さかったが、石綿重量濃度は約 2 倍と高かった。ばらつきは総じて TEM 法の結果と同程度であった。TEM 法及び SEM 法による②クリソタイル/クロシドライト熱処理物試料の繊維数濃度分析結果を図 2-8 にまとめた。

表 2-7 ②クリソタイル/クロシドライト熱処理物試料の SEM 法による分析結果

機関	計数結果 (f)				繊維数濃	重量濃度
	目開き		合計	平均	度(f/g)	(g/g)
	1	2				
F	62	46	108	54	6.8×10^{10}	0.86
G	73	68	141	70.5	8.8×10^{10}	0.90
Н	70	65	135	67.5	8.5×10^{10}	0.91
Ι	74	78	152	76	9.5×10^{10}	0.71
平均	69.8	64.3	134	67	8.4×10^{10}	0.84
RSD (%)	7.80	20.8	14.0	_	14.0	10.9

(a) 石綿繊維

(b) クリソタイル及び熱変成物繊維

機関		繊維数濃			
	目閉	肩き	合計	平均	度(f/g)
	1	2			
F	15	6	21	10.5	1.3×10^{10}
G	11	8	19	9.5	1.2×10^{10}
Н	16	10	26	13	1.6×10^{10}
Ι	10	11	21	10.5	1.3×10^{10}
平均	13	8.75	21.8	10.9	$1.4 \text{x} 10^{10}$
RSD (%)	22.7	25.3	13.7		13.7

(c) クロシドライト繊維

機関		繊維数濃			
	目厚	見き	合計	平均	度(f/g)
	1	2			
F	47	40	87	43.5	5.5×10^{10}
G	58	59	117	58.5	7.3×10^{10}
Н	36	39	75	37.5	4.7×10^{10}
Ι	64	66	130	65	8.1×10^{10}
平均	51.3	51	102	51.1	6.4×10^{10}
RSD (%)	24.1	26.7	25.0	_	25.0

(d) 総繊維

(1) 形态利以不由						
機関		計数編	皆果 (f)		繊維数濃	
	目開き		合計	平均	度(f/g)	
	1	2				
F	63	46	109	54.5	6.8×10^{10}	
G	73	68	141	70.5	8.8×10^{10}	
Н	82	66	148	74	9.3×10^{10}	
Ι	75	78	153	76.5	9.6×10^{10}	
平均	73.3	64.5	138	68.9	8.6×10^{10}	
RSD (%)	10.7	20.8	14.4	—	14.4	
3.5E+1	.1					
3F+1	1					
C 2 5 5 1	1					
ه 2.5E+1						
一些 2E+1 心	1 +					
鰲 1.5E+1	.1					
纖 1E+1 維	1					
5F+1	₀ ⊥					
JLTI						
	0	R I	C		G	
						·

TEM法

■石綿繊維数濃度(f/g)

■非石綿繊維数濃度(f/g)

SEM法

図 2-8 ②クリソタイル/クロシドライト熱処理物試料の TEM 法及び SEM 法による繊維数濃度分析結果



図 2-9 ②クリソタイル/クロシドライト熱処理物試料の繊維計数結果の内訳

繊維判定に関して、繊維数の内訳を図 2-9 に示す。(c)と判定された繊維が最も多く、次いで(a)が多かっ た。機関 H では(e)と判定された繊維も多かった。TEM 法の結果と比較して異なるのは(a)と判定された 繊維が多かったことである。上述の通り、クリソタイルの熱処理によってフォルステライトが生成する が、フォルステライトが繊維状形態である場合には、EDS 分析による Mg/Si 比では両者を判別すること は難しい。各種公定分析法において EDS 分析による繊維の判定について定量的に記述されているものは なく、例えば環境省のアスベストモニタリングマニュアル(第 4.0 版)¹³⁾では、EDS 分析による繊維の判 定に関して「アスベストの種類ごとに特徴的な EDX スペクトルを示すので、ほとんどの場合、スペク トルからアスベストの種類が同定できる。アスベストの EDX スペクトルの例を参考資料に示す。」とし て石綿繊維の EDS スペクトルを例示しているのみである。石綿は天然鉱物であるため産地によっても組 成が変わることや、EDS 装置の個体差、測定条件等によっても測定結果が変わってくることから、この 種の石綿であれば元素組成比がこの程度の範囲に入るということは明示しづらいと思われるが、石綿標 準や熱変成物の測定例を蓄積することである程度の範囲を示すことができれば、分析を行う者にとって 有用であろう。

D. 結論

電子顕微鏡による石綿分析における精度管理手法の検討のためのクロスチェックを行った。試料として①アモサイト熱処理物試料、②クリソタイル/クロシドライト熱処理物試料の2種類の試料を用意し、 TEM 法4機関、SEM 法5機関の参加を得て実施した。TEM 法によるクロスチェックにおいて、試料① では石綿繊維数濃度のばらつきはRSD として44.3%、総繊維数濃度のばらつきは18.7%、石綿重量濃度 のばらつきは44.3%であった。試料②では石綿繊維数濃度のばらつきは13.8%、総繊維数濃度のばらつ きは6.59%、石綿重量濃度のばらつきは85.3%であった。また、SEM 法によるクロスチェックにおいて、 試料①では石綿繊維数濃度のばらつきはRSD として4.83%、総繊維数濃度のばらつきは4.33%、石綿重 量濃度のばらつきは28.4%であった。試料②では石綿繊維数濃度のばらつきは14.0%、総繊維数濃度の ばらつきは14.4%、石綿重量濃度のばらつきは10.9%であった。いずれも前年度と比較すると繊維数濃 度のばらつきは小さくなったが、石綿重量濃度のばらつきはそれほど変化しなかった。TEM 法と SEM 法の比較では、試料①では石綿繊維数濃度は概ね同等であったが、石綿重量濃度は SEM 法が若干高かった。ばらつきは SEM 法の方が良好であった。試料②では石綿繊維数濃度は TEM 法が SEM 法の約3倍程度高かったが、石綿重量濃度は TEM 法は SEM 法の約1/2 であった。ばらつきは同程度であった。前年度と同様、石綿繊維数濃度のばらつきは総繊維数濃度のばらつきより大きく、石綿繊維の判定が計数結果に大きな影響を与える要因であることが示唆された。TEM 法、SEM 法共通して EDS 分析においてMg/Si 比、Fe/Si 比などを指標に石綿の判定を行うには難しく、同一の繊維でも分析法毎、あるいは分析機関毎に判定が異なる例が見られ、周辺情報や経験、分析事例の蓄積等が必要であると考えられた。

今後は、各機関に対する繊維判定基準の聞き取りや分析実務者間での議論等により、石綿繊維の判定 基準、電子顕微鏡による石綿分析の精度向上のための実験的検討を進める予定である。

E. 参考文献

- 1) 野馬他:平成18年度廃棄物処理等科学研究費補助金研究成果報告書「アスベスト含有廃棄物の分解 処理による無害化の確認試験方法の確立とその応用(K1804)」平成19年3月
- 2) 野馬他:平成 19 年度廃棄物処理等科学研究費補助金研究成果報告書「アスベスト含有廃棄物の分解 処理による無害化の確認試験方法の確立とその応用(K1947)」平成 20 年 3 月
- 3) 野馬他:平成 20 年度廃棄物処理等科学研究費補助金研究成果報告書「アスベスト含有廃棄物の分解 処理による無害化の確認試験方法の確立とその応用(K2051)」平成 21 年 3 月
- T.W.S.Pang, M.Harper: The quality of fibers counts using improved slides with relocatable fields, J. Environ. Monitoring, 10, 89-95 (2008)
- 5) P.W.Brown, A.D.Jones, B.G.Miller: Developments in the RICE asbestos fiber counting scheme, 1992-2000, Ann. Occup. Hyg., 46, 329-339 (2002)
- 6) 坂本美徳、吉村陽、中坪良平、藤原拓洋、岡田圭司、小坂浩:位相差顕微鏡法によるアスベスト計数 クロスチェック結果の検討(クリソタイル繊維)、第48回大気環境学会年会講演要旨集、650(2007)
- 7) 貴田他:平成 21 年度循環型社会形成推進科学研究費補助金研究報告書「石綿含有廃棄物の処理・再 資源化過程における石綿の適正管理に関する研究(K2133)」平成 22 年 3 月
- 8) 日本環境測定分析協会:第1回アスベスト繊維計数技能向上プログラム(位相差顕微鏡法)報告書、平成22年5月 (URL http://www.jemca.or.jp/info/asbestos/pdf/prg_1st_report.pdf)
- 9) 環境省通知「石綿含有一般廃棄物等の無害化処理等に係る石綿の検定方法について」、平成 21 年 12
 月 25 日 (2009)
- 10) USEPA: Method 100.1, Analytical method for determination of asbestos fibers in water, EPA-600/4-83-043 (1983)
- Jeyaratnam, M., West, N.G.: A study of heat-degraded chrysotile, amosite, and crocidolite by X-ray diffraction, Ann. Occup. Hyg., 38, 137-178 (1994)
- 12) 神山他:平成 21 年度循環型社会形成推進科学研究費補助金総合研究報告書「アスベスト廃棄物の無害化処理品の生体影響評価に関する研究(K1919, K2056, K2159)」平成 22 年 4 月
- 13) 環境省水・大気環境局大気環境課:アスベストモニタリングマニュアル(第4.0版)、平成22年6月

F. 研究発表

(1) 山本貴士、貴田晶子、野馬幸生:透過型電子顕微鏡法による石綿分析における精度管理のためのクロスチェック、第19回環境化学討論会(春日井市、2010.6)

- (2) 貴田晶子、山本貴士:走査型電子顕微鏡による石綿の繊維数濃度測定方法の標準化に向けて、第21回廃棄物資源循環学会研究発表会(金沢市、2010.11)
- (3) 山本貴士:日本における石綿含有廃棄物の状況とその処理技術の概要、韓日石綿建設資材の安定的 な解体及び最終処理関連工法国際セミナー (ソウル特別市 2010.12)